

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3600015 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:
C08 G 69/26
C 08 L 77/06

②1 Aktenzeichen: P 36 00 015.9
②2 Anmeldetag: 2. 1. 86
④3 Offenlegungstag: 31. 7. 86

DE 3600015 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
07.01.85 CH 039/85

⑦1 Anmelder:
Ems-Inventa AG, Zürich, CH

⑦4 Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:
Hoppe, Manfred; Dalla, Torre Hans, Chur, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Transparente Copolyamide und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft transparente Copolyamide mit guter Verarbeitbarkeit, sehr guten mechanischen Eigenschaften, ausgezeichneter Transparenz- und Hydrolysebeständigkeit in kochendem Wasser und Legierbarkeit mit anderen Polyamiden. Sie sind erhältlich durch Polykondensation von Alkylderivaten des Dicycans und weiteren polyamidbildenden Komponenten zusammen mit Isophthalsäure und einer ω -Aminocarbonsäure oder deren Lactam mit mehr als 8 C-Atomen bzw. einem Salz oder einer stöchiometrischen Mischung einer aliphatischen Dicarbonsäure und eines aliphatischen Diamins.
Die erfindungsgemäßen Copolyamide eignen sich dank ihrer tiefen Verarbeitungviskosität ausgezeichnet zur Herstellung von Formkörpern.

DE 3600015 A1

European Patent Attorneys

3600015

Dr. Moller-Boré und Partner • POB 260247 • D-8000 München 26

Deutsche Patentanwälte

Dr. W. Müller-Boré †

Dr. Paul Deufel
Dipl.-Chem., Dipl.-Wirtsch.-Ing.

Dr. Alfred Schön
Dipl.-Chem.

Werner Hertel
Dipl.-Phys.

Dietrich Lewald
Dipl.-Ing.

Dr. Ing. Dieter Otto
Dipl.-Ing.

Brit. Chartered Patent Agent
Peter B. Tunncliffe
M.A. (Oxon) Chem.

J 1951 S/sh

EMS-INVENTA AG
CH-8039 Zürich

Transparente Copolyamide und ihre Verwendung
zur Herstellung von Formkörpern

Patentansprüche

X 1. Transparente Copolyamide, die unter Einsatz von Alkyl-
derivaten des Dicycandiamins sowie von weiteren poly-
amidbildenden Komponenten erhältlich sind, dadurch
gekennzeichnet, daß sie in der Weise hergestellt werden
können, daß man

a) Bis-(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan oder
dessen Mischungen mit den Diaminen Bis-(4-amino-3-
methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-cyclohexyl)-

- 1 methan (Dicycan), 2,2'-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan
oder weiteren substituierten Diaminen des Dicycantypes
oder mit den Diaminen 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclo-
hexan, 3-Aminomethyl-3,5,5'-trimethylcyclohexylamin
5 (IPD), Trimethylhexamethylendiamin, Hexamethylendiamin,
Methylpentamethylendiamin, 3,6-Diaminomethyl-tricyclo-
decan, 1,3-Diamino-methylnorbornan, m-Xylilendiamin,
5-Methylnonan-(1,9)-diamin oder ähnlichen cycloali-
phatischen, aliphatischen bzw. araliphatischen Dia-
10 minen oder mit anderen Diaminen in ausgewählter,
reaktiver Isomerenverteilung (Stellungsisomerie) und
im Molverhältnis 95:5 bis 5:95 mit
- b) der etwa stöchiometrischen Menge, bezogen auf die
15 Komponente(n) a), an Isophthalsäure, welche durch 0-50%
(Mol oder Gewicht) Terephthalsäure oder zu 5 bis 95%
durch weitere polyamidbildende aliphatische Dicarbon-
säuren ersetzt sein kann, und mit
- 20 c) 20 bis 60 Gew.-% der Summe aus a), b) und c) einer
oder mehreren polyamidbildenden Komponenten, welche
C₄) eine ω -Aminocarbonsäure oder deren Lactam mit
mehr als 8 C-Atomen oder C₂) ein Salz oder eine
stöchiometrische 1:1-Mischung einer aliphatischen Di-
25 carbonsäure und eines aliphatischen Diamins, insbe-
sondere einer α, ω -Polymethylendicarbonsäure und
eines aliphatischen Diamins, insbesondere eines
 α, ω -Polymethylendiamins darstellt,
- 30 polykondensiert, wobei die Bedingung gilt, daß die durch-
schnittliche Zahl der Methylengruppen in c), bezogen auf
je eine Amidgruppe bzw. auf je ein Paar der amidbilden-
den Gruppen, mindestens 7 beträgt und die Mindestzahl
der Methylengruppen zwischen den amidbildenden Gruppen
35 mindestens 6 beträgt, und wobei ferner im Falle des
Ersatzes eines Teiles der Isophthalsäure durch eine

1 aliphatische Dicarbonsäure die Summe der Gewichtsteile
dieser aliphatischen Dicarbonsäure und des Zusatzes c)
im Bereich von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe
5 aus a), b) und c), liegen muß.

2. Transparente Mischungen aus den nach Anspruch 1 gemäß
a), b), c) hergestellten Copolyamiden mit anderen Poly-
amiden, wie z.B. Nylon 6, Nylon 6.6, PA 6.9, PA 6.10,
10 PA 11, PA 12 oder anderen Polyamiden.

3. Verwendung der nach Anspruch 1 und 2 hergestellten
Copolyamide oder Mischungen zur Herstellung von Form-
körpern.

15

20

25

30

35

1

Beschreibung

5

Die unter Verwendung von 3-Aminomethyl-3,5,5'-trimethyl-cyclohexan (IPD), 4,4'-Diaminodicyclohexyl oder von Diaminen des Dicycantyps Bis-(4-amino-cyclohexyl-)alkane, die an den Cyclohexylresten durch Methylgruppen substituiert sein können, hergestellten Polyamide und Copolyamide sind seit langem bekannt.

10

15

Die in der GB-PS 619 707 und in der US-PS 2 494 563 beschriebenen Polyamide aus 4,4'-Diaminodicyclohexyl oder aus Diaminen des Dicycantyps und aus Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Sebacinsäure, sind transparent, wenn zu ihrer Herstellung die bei 25°C flüssigen Isomerengemische dieser Diamine eingesetzt werden. Die Verarbeitbarkeit und weitere Eigenschaften, wie Transparenzbeständigkeit gegenüber siedendem Wasser, Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln und Hydrolysebeständigkeit dieser transparenten Polyamide, lassen jedoch zu wünschen übrig.

20

25

30

Das in der US-PS 2 696 482 beschriebene transparente Polyamid aus den bei 25°C flüssigen Isomerengemischen des 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans und aus Isophthalsäure hat eine gute Beständigkeit gegenüber heißem Wasser. Für einen vorteilhaften Ablauf der Polykondensation muß man jedoch vom Diphenylester der Isophthalsäure ausgehen oder der Polykondensationsmischung Lösungsmittel bzw. Weichmacher zusetzen. Wegen der hohen Erweichungstemperatur und der hohen Schmelzviskosität dieses transparenten Polyamids, dessen maximale Wasseraufnahme 7,75 % beträgt, sind Verarbeitungstemperaturen um 330°C erforderlich.

35

Ähnliche Nachteile hat auch das in der US-PS 2 516 585 beschriebene transparente Polyamid aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan und aus Terephthalsäure.

- 1 Die in der US-PS 3 847 877 beschriebenen transparenten
Copolyamide aus 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, aus
Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und aus ϵ -Capro-
lactam zeigen ein ähnlich hohes Wasserabsorptionsvermögen
5 und neigen bei Behandlung mit kochendem Wasser nach einigen
Tagen zur Eintrübung. Außerdem enthalten sie noch Anteile
an nicht umgesetztem monomerem ϵ -Caprolactam, was ihre
Verwendbarkeit auf vielen Gebieten einschränkt oder un-
möglich macht. Das letztere gilt auch für die in der
10 DE-OS 1 595 354 u.a. beschriebenen transparenten Copoly-
amide aus 2,2-Bis(4-aminocaclyhexyl)-propan, Dicarbon-
säuren und ϵ -Caprolactam, die in Methanol löslich sind,
wenn sie mehr als 20 Gew.-% Caprolactam und/oder eines
weiteren herkömmlichen Polyamidbildners, z.B. Hexamethylen-
15 diammoniumadipat, einkondensiert enthalten. Soweit die in
der DE-OS 1 595 354 beschriebenen transparenten Polyamide
nur aus 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl-)propan und einer Di-
carbonsäure, wie Adipinsäure, aufgebaut sind, haben sie
zwar eine bessere Lösungsmittelbeständigkeit, sind aber
20 wegen ihrer sehr hohen Erweichungspunkte kaum verarbeit-
bar, weil es kaum möglich ist, aus ihnen spannungsfreie
Spritzteile herzustellen.
- 25 Die in der US-PS 3 597 400 beschriebenen transparenten
Copolyamide aus 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Hexa-
methyldiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure weisen
ein viel zu großes Wasseraufnahmevermögen auf. So werden
bei der Lagerung dieser transparenten Copolyamide in
Wasser ihre Erweichungspunkte bis auf 50 bis 60°C abgesenkt.
- 30 Die in der US-PS 3 842 045 beschriebenen transparenten
Copolyamide sind Polykondensationsprodukte des 4,4'-Diamino-
dicyclohexylmethans, das zu 40 bis 54 % in der trans-
trans-Konfiguration vorliegt und eine Mischung aus 50 bis
35 70 Mol-% Decandicarbonsäure-1,10 und 30 bis 50 Mol-% Kork-
säure oder Azelainsäure enthält.

1 Transparente Copolyamide aus 2,2-Bis-(4-aminocyclohexyl)-
propan und/oder seinen Methylderivaten und aus Dicarbon-
säuregemischen, die zu 20 bis 65 Mol-% aus Adipinsäure und
5 zu 35 bis 80 Mol-% aus Korksäure, Azelainsäure, Sebacin-
säure und/oder Decandicarbonsäure-1,10 bestehen, sind in der US-PS
3 840 501 beschrieben.

Die CH-PS 449 257 beschreibt transparente Polyamide aus
Decandicarbonsäure-1,10 und aus Diaminen des Dicycantyps,
10 u.a. Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan oder 2,2-
Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan.

Die in der DE-OS 2 405 985 erwähnten flammwidrigen, thermo-
plastischen Formmassen enthalten neben rotem Phosphor ein
15 transparentes Polyamid oder Gemische aus zwei oder mehreren
transparenten Polyamiden. Als transparente Polyamide wer-
den u.a. auch solche genannt, die sich aus 35 Mol-% 4,4'-
Diaminodicyclohexylmethan oder 2,2'-Bis-(4-aminocyclohexyl)-
propan, 35 Mol-% Isophthalsäure und 30 Mol-% ω -Amino-
20 laurinsäure (oder deren Lactamen) oder einer stöchiometri-
schen Mischung aus Dodecamethylendiamin und Decandicarbon-
säure-1,10 herleiten. Die zur Herstellung dieser Polyamide
einzusetzenden Monomermischungen bestehen zu 33 bzw. 31,5
Gew.-% aus ω -Aminolaurinsäure bzw. der stöchiometrischen
25 Mischung aus Dodecamethylendiamin und Decandicarbonsäure
1,10.

Die DE-OS 2 936 759 beschreibt transparente Copolyamide
von hohem Glasumwandlungspunkt, bei welchen zur Senkung
30 der Verarbeitungsviskosität 30 und mehr Gew.-% einer
 ω -Aminocarbonsäure mit mindestens 11 C-Atomen eingesetzt
werden und welche neben einem Diamin des Dicycan-Typs
einen beträchtlichen Anteil an Isophorodiamin beinhalten,
welches Anlaß zu Sprädigkeit und Verfärbung des Copolyamids
35 geben kann.

1 In der EP-PS 0 012 931 sind transparente Copolyamide be-
schrieben, welche u.a. aus Adipinsäure, Hexamethyldiamin
und als weiterer Diaminkomponente aus einem Gemisch von
5 Dicycanen aufgebaut sind und eine genügende Heißwasser-
beständigkeit besitzen.

Die in der DE-PS 2 642 244 aufgeführten transparenten Co-
polyamide aus ω -Aminocarbonsäure, Isophthalsäure und ei-
10 nem Methylderivat des Dicycandiamins weisen eine nicht
immer genügende Wärmeformbeständigkeit, Spannungsriss-
korrosion, Zähigkeit, Transparenz- und Hydrolysebeständig-
keit in kochendem Wasser und eine relativ hohe Verar-
beitungsviskosität auf.

15 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man bei Ver-
wendung von Bis-(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan
sowie weiterer bestimmter polyamidbildender Komponenten
in bestimmten Anteilen hochtransparente Copolyamide er-
20 hält, die bei guter Verarbeitbarkeit sehr gute mechanische
Eigenschaften sowie eine ausgezeichnete Transparenz- und
Hydrolysebeständigkeit in kochendem Wasser besitzen und
mit anderen Polyamiden, z.B. Nylon 12, transparente Kunst-
stofflegierungen ergeben.

25 Das für das erfindungsgemäße Copolyamid verwendete Tetra-
ethylldiamin-Derivat des Dicycans ist in den
DE-OS 2 945 614 und DE-OS 2 502 893 eingehend beschrieben.
Die Herstellung erfolgt durch katalytische Hydrierung des
30 entsprechenden Anilinderivates.

Die erfindungsgemäßen unter Einsatz der Tetraethyllderivate
des Dicycandiamins sowie weiterer polyamidbildender Kompo-
nenten erhältlichen hochtransparenten Copolyamide sind
dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise hergestellt
35 werden können, daß man

- 1 a) Bis-(4-amino-3,5-diethyl-cyclohexyl)-methan oder
dessen Mischungen mit Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-
methan, Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, 2,2'- Bis-
5 (4-amino-cyclohexyl)propan oder weiteren substituier-
ten Diaminen des Dicyclicantyps oder mit den Diaminen
1,3-Bis-amino-methyl-cyclohexan, 3-Aminomethyl-3,5,5'-
trimethylcyclohexylamin (IPD), Trimethylhexanmethylen-
diamin, Hexamethylen- und Methylpentamethylendiamin,
10 3,6-Diaminomethyl-tricyclodecan, 1,3-Diaminomethyl-
norborman, m-Xylilendiamin, 5-Methylnonan-(1,9)-diamin
oder ähnlichen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
araliphatischen Diaminen oder mit anderen Diaminen in
ausgewählter, reaktiver Isomerenverteilung (Stellungs-
isomerie) und im Molverhältnis 95:5 bis 5:95 mit
15
b) der etwa stöchiometrischen Menge, bezogen auf die Kompo-
nenten a), an Isophthalsäure, welche durch 0 bis 50 %
(Mol oder Gewicht) Terephthalsäure oder 5 bis 95 % durch
20 weitere aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein kann
und mit
c) 20 bis 60 Gew.-% der Summe aus a), b) und c) einer
weiteren polyamidbildenden Komponente, welche C₁), eine
25 ω-Aminocarbonsäure oder deren Lactam mit mehr als
8 C-Atomen oder C₂) ein Salz oder eine stöchiometri-
sche 1:1-Mischung einer aliphatischen Dicarbonsäure,
insbesondere einer α, ω-Polymethylendicarbonsäure und
eines aliphatischen Diamins, insbesondere eines α, ω-
30 Polymethylendiamins, darstellt, polykondensiert, wobei
die Bedingung gilt, daß die durchschnittliche Zahl der
Methylengruppen in c), bezogen auf je eine Amidgruppe
bzw. auf je ein Paar der amidbildenden Gruppen, mindes-
tens 7 beträgt und die Mindestzahl der Methylengruppen
zwischen den amidbildenden Gruppen mindestens 6 be-
35 trägt, und wobei ferner im Falle des Ersatzes eines
Teiles der Isophthalsäure durch eine aliphatische Di-

1 carbonsäure die Summe der Gewichtsanteile der aliphatischen Dicarbonsäure und des Zusatzes c) im Bereich 20
bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus a), b) und c),
5 liegen muß.

Werden gemäß C₁) und C₂) mehrere Verbindungen bzw. Salz -
paare verwendet, so gilt die Bedingung, daß die durch-
schnittliche Zahl der Methylengruppen in c), bezogen auf
10 je eine Amidgruppe, mindestens 7 beträgt. Unter amid-
bildenden Gruppen sind die Paare -NH₂ und COOH zu ver-
stehen. Das Bis-(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan,
das Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-
methan, das Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, das 2,2'-
Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan, das 2,2'-Bis-(4-amino-3-
15 methyl-cyclohexyl)-propan und weitere cycloaliphatische,
aliphatische und araliphatische Diamine können in Form
der üblichen oder ausgesuchter Isomerengemische eingesetzt
werden. Als Säurekomponenten gemäß b) kommen vorzugsweise
Isophthalsäure allein oder Gemische von Isophthalsäure
20 und Terephthalsäure, die bis zu 50 % (Mol oder Gewicht)
Terephthalsäure enthalten, oder substituierte Isophthal-
säure in Frage.

Falls die Isophthalsäure zu 5 bis 100 % durch weitere poly-
25 amidbildende Dicarbonsäure ersetzt ist, kommen als Di-
carbonsäuren in vorteilhafter Weise solche mit mehr als
6 C-Atomen, insbesondere Korksäure, Azelainsäure, Sebacin-
säure, Decandicarbonsäure, Undecandi- und Dodecandicarbon-
säure und ihre in der Seitenkette substituierten Homologen
30 in Frage.

Als dritte polyamidbildende Komponente gemäß c) kommen
insbesondere in Betracht: für C₁): ω -Aminolaurinsäure,
 ω -Aminoundecansäure oder ein Gemisch derselben; für C₂):
35 Salze aus folgenden Diaminen und Dicarbonsäuren, und zwar
 α , ω -Diaminoalkanen und α , ω -Alkandicarbonsäuren und

1 deren in der Seitenkette substituierten Homologen;
Diaminen: 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diamino-
nonan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diaminododecan und deren
5 alkylsubstituierten Homologen Trimethylhexamethyldiamin
und ähnlichen; Dicarbonsäuren: Azelainsäure, Sebacinsäure,
Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure und in der Seiten-
kette substituierten Homologen.

10 Für Verbindungen des Typs C₁) ist das Äquivalentgewicht
mit dem Molekulargewicht identisch. Für Salze bzw. stöchio-
metrische Mischungen aus Diamin und Dicarbonsäuren des
Typs C₂) beträgt es die Hälfte der Summe des Gewichtes
der Dicarbonsäure und des Diamins.

15 Die bei den erfindungsgemäßen Copolyamiden eingesetzten
Ausgangsstoffe eignen sich gut für die Polykondensation
in der Schmelze; sie sind temperaturbeständig und neigen
kaum zur Verfärbung während der Polykondensation, selbst
wenn Temperaturen bis 330°C angewendet werden.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Copolyamide weisen
Glasumwandlungstemperaturen von ca. 110 bis ca. 170°C
und eine hohe Wärmeformbeständigkeit auf und zeigen eine
ausgezeichnete Zähigkeit, Transparenz- und Hydrolysebe-
25 ständigkeit in kochendem Wasser von u.a. mehreren Wochen
und eine sehr gute Verarbeitungsviskosität.

Besonders vorteilhaft ist es, die Zusatzmenge c) so einzu-
stellen, daß die Glasumwandlungstemperaturen (T_G) im
30 Bereich von 140 bis 170°C zu liegen kommen. Bei Erniedrigung
der Zusatzmenge erhöht sich die Glasumwandlungstemperatur
und umgekehrt.

Gegenüber den transparenten Copolyamiden gemäß den
35 US-PS 3 842 045, US-PS 3 840 501 und der DE-OS 2 405 985
zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Copolyamide

1 durch eine höhere Beständigkeit der Transparenz in kochen-
dem Wasser aus.

5 Gegenüber den in DE-OS 2 642 244 dargestellten Copolyamiden
besitzen die erfindungsgemäßen Polyamidtypen eine höhere
Wärmeformbeständigkeit, eine geringere Spannungsriß-
korrosion in alkoholischen Lösungsmitteln, eine höhere
Zähigkeit, eine tiefere Verarbeitungsviskosität, ferner
10 eine bessere Transparenz- und Hydrolysebeständigkeit in
kochendem Wasser.

Die Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Copolyamide
beträgt bei 270°C und einer Belastung von 122,6 N weniger
15 als 2000 Pa·s, wodurch eine einwandfreie Verarbeitbarkeit
bei der Herstellung von Formkörpern gewährleistet ist.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyamide wer-
den im allgemeinen bekannte Polykondensationsmethoden an-
gewendet. Das Diamin und die Dicarbonsäuren müssen in
20 äquivalenten Mengen vorliegen, damit man zu Copolyamiden
mit den geforderten Molekulargewichten gelangt. Mit ge-
zielt eingesetzten Überschüssen, häufig an Diamin, aber
auch an Dicarbonsäure, kann die Kettenlänge der Copoly-
amide geregelt werden. Die Kettenlänge kann auch durch
25 Zufügen von Monoaminen oder Monocarbonsäuren zum Reaktions-
gemisch begrenzt werden. Die Komponenten gemäß a) und b)
sind als soche oder auch als Salze einsetzbar.

30 Die ω -Aminoundecansäure wird als Komponente C₁) dem
Reaktionsgemisch direkt zugefügt, während anstelle von
 ω -Aminolaurinsäure häufig dessen Lactam, das Laurin-
lactam, eingesetzt wird. Dies erfordert jedoch die Durch-
führung einer Druckphase in Gegenwart von Wasser vor der
eigentlichen Polykondensation, damit der Lactamring auf-
35 gespaltet wird.

1 Wird gemäß C₂) eine Dicarbonsäure und ein Diamin einge-
 setzt, so können Säure und Amin einzeln oder in Form ihres
 Salzes zugefügt werden. Salze aus geradkettigen α, ω -
 5 Dicarbonsäuren und α, ω -Diaminen lassen sich verhältnis-
 mäßig leicht herstellen. Bei ihrem Einsatz treten keine
 Stöchiometrie Probleme auf.

Bei der Kondensation der Diamine nach a) mit Isophthal-
 10 säure, mit einem Gemisch von Isophthalsäure und Terephthal-
 säure oder einer aliphatischen Dicarbonsäure und mit
 Laurinlactam wird die Mischung der Ausgangsstoffe, welche
 noch Wasser enthält, zuerst einer Druckbehandlung bei
 erhöhter Temperatur unterworfen. Anschließend wird ent-
 15 spannt und unter Inertgas (meist Stickstoff) oder Vakuum
 das Wasser während der Polykondensation abgezogen.

Werden Diamine und Dicarbonsäuren einzeln zugefügt, er-
 folgt die Neutralisationsreaktion unter Zusatz von etwas
 20 Wasser bei Temperaturen, bei denen ein rührbares Gemisch
 oder eine Schmelze vorliegt, worauf die Temperaturen
 stufenweise erhöht werden. Damit keine Aminverluste auf-
 treten, kann die Vorkondensation in geschlossenen Systemen
 unter Druck erfolgen. Nach Entspannung kann drucklos oder
 25 im Vakuum weiter polykondensiert werden.

Dem Polykondensationsgemisch können vor, während oder
 gegen Ende der Polykondensation die bei der Herstellung
 von Polyamiden üblichen Zusatzmittel beigegeben werden,
 30 welche wegen der Transparenz mit Vorteil im Copolyamid
 löslich sein sollten.

Es sind dies Zusätze wie Antioxidantien, Flammenschutzmittel,
 Lichtstabilisatoren, Thermostabilisatoren, Schlagzähmodifi-
 35 katoren, Weichmacher, Formtrennmittel, optische Auf-
 heller, Farbstoffe, u.a.m.

1 Für den Fall, daß die Transparenz der erfindungsgemäßen
Copolyamide eine weniger wichtige Rolle spielt als deren
mechanische Eigenschaften, können die erwähnten Zusätze
5 im Copolyamid auch weniger gut löslich sein und es können
auch verstärkend wirkende Zusatzstoffe oder Füllstoffe
verwendet werden, wie organische oder anorganische Fasern,
Pigmente, mineralische Pulver, Füllkörper, u.a.m.

10 Diese Zusatzstoffe können dem Copolyamid zugemischt wer-
den oder auch durch Wiederaufschmelzen in geeigneten Vor-
richtungen, z.B. in einem Extruder, eingearbeitet werden.

15 Die erfindungsgemäßen Copolyamide eignen sich gut zur
Herstellung der verschiedensten Formteile, z.B. im
Spritzgußverfahren.

20 Je nach Schmelzviskosität des verwendeten Granulates
können Spritztemperaturen bis 310°C und höher angewendet
werden, wobei die Gefahr der Verfärbung gering ist. Das
Material zeigt gute Fließ- und Entformungseigenschaften.
Um eine bessere Formfüllung zu erzielen, können die Werk-
zeuge temperiert werden, wodurch die Entformbarkeit und
auch die Transparenz positiv beeinflußt werden kann. Ein
25 herkömmliches Anpudern des Granulates mit bestimmten Gleit-
mitteln erübrigt sich häufig.

30 Die erfindungsgemäßen Copolyamide können auch mit anderen
Homo- bzw. Copolyamiden bzw. Gemischen davon oder mit
anderen Kunststoffen legiert bzw. gemischt werden, was
z.B. dadurch geschehen kann, daß man die Granulate oder
Kunststoffanteile vermischt und eine Co-Extrusion durch-
führt.

35 Als zusätzliche Homopolyamide kommen beispielsweise PA 12,
PA 11, PA 6.9, PA 6.10, Nylon 6 oder Nylon 6.6 in Frage,

1 als Copolyamid beispielsweise solche, welche die Monomeren,
die zu den genannten Homopolyamiden führen, enthalten oder
andere Copolyamide; als andere Kunststoffe solche, welche
5 mit den erfindungsgemäßen Copolymeren verträglich sind.

Diese Cokomponenten werden vorzugsweise in einer Menge von
0 bis 50 %, bezogen auf die resultierende Legierung, zu-
gefügt.

10 Durch Zulegieren einer weiteren Komponente zum erfindungs-
gemäß hergestellten Copolyamid können seine mechanischen
Eigenschaften verändert werden, beispielsweise wird im
allgemeinen dadurch die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit
15 verbessert.

Verwendet man als Zusatzkomponente ein Polyamid aus den
unter c) genannten Monomeren, also beispielsweise Nylon 12,
so wird die Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser
20 unwesentlich beeinflusst.

Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiele

25

In der folgenden Tabelle 1, Beispiele 1 bis 10, sind ver-
schiedene Polykondensationsversuche aufgeführt, bei wel-
chen als Komponente a) nur eine Diaminkomponente ver-
wendet wird.

30

Als Komponente a) (.Spalte 1) wurde in diesen und allen
folgenden Beispielen das Bis-(4-amino-3,5-diethyl-cyclo-
hexyl)-methan in Form eines flüssigen Isomerengemisches
eingesetzt.

35

1 In Spalte 2 ist die Art der Komponente c) aufgeführt, in
 Spalte 3 der Gewichtsanteil der Komponente c), bezogen
 auf die Gewichtssumme aller Komponenten a), b) und c).
 5 Spalte 4 beinhaltet das Äquivalenz (=Mol-)-verhältnis der
 Komponenten a), b) und c). In Spalte 5 ist die Zeit der
 maximalen Reaktionstemperatur (Spalte 6) angegeben. Die
 Viskosität η_{rel} (Spalte 7) wurde in m-Kresol als 0.5 Gew.-
 %-ige Lösung bei 20°C gemessen. Für die T_G -Messungen
 10 (Spalte 8) wurde ein DSC 990 Gerät von Du Pont verwendet
 ($R = 5 / E$, $S = 20^\circ C/Min.$). Die Schmelzviskositätswerte in
 Spalte 9 sind mit einem Schmelzindexprüfgerät Göttfert
 M/21.6 (Düse L 8 mm, \varnothing 2.1 mm) bei 270°C und 122.6 N Be-
 lastung gemessen worden. Zur Messung der Transparenzbe-
 15 ständigkeit in kochendem Wasser (Spalte 10) wurden die aus
 Copolyamid hergestellten Plättchen in kochendem Wasser
 geprüft. Es bedeuten: sehr gut = Transparenzbeständigkeit
 von mehreren Wochen / gut = Transparenzbeständigkeit von
 ca. 3 Tagen / mittel = Transparenzbeständigkeit von ca.
 20 1 Tag / schlecht = Transparenzbeständigkeit von nur weni-
 gen Stunden.

In Spalte 11 sind die Biege-E-Modulwerte von Klein-DIN-
 Balken nach DIN 53 452 angegeben, welche auf einer Labor-
 25 spritzgussmaschine hergestellt worden sind. Spalte 12 ent-
 hält Angaben zur Spannungsrissbeständigkeit von Prüf-
 stäben (127 x 12.7 x 3.2 mm) in 100 % Ethanol: die Zahlen
 bedeuten die Randfaserspannung in N/mm^2 nach 90 Sekunden
 Eintauchzeit.

30 Bei den Versuchen 8 und 9 wurde die Komponente b), nämlich
 Isophthalsäure, durch 38 bzw. 25 Gew.-% Terephthalsäure
 ersetzt. In Versuch 10 ist anstelle von Isophthalsäure
 1,10-Decandicarbonsäure eingesetzt worden.

35 Die Komponenten wurden in einer 2 Liter-Kondensations-
 apparatur aus Stahl eingewogen, welche vor und nach der

1 Füllung sorgfältig mit Stickstoff gespült worden war.
Die Apparatur wurde unter gutem Rühren der Mischung der
Ausgangsstoffe und unter Stickstoff vorsichtig auf 200°C
5 aufgeheizt. Dabei setzte die Vorkondensation ein und die
Hauptmenge Reaktionswasser destillierte in eine Vorlage ab.
Die Schmelze wurde dabei zunehmend viskoser. Die Tempera-
tur wurde nun allmählich angehoben und erreichte nach
einer weiteren Stunde 280 bis 300°C. Nach einer Gesamt-
10 kondensation von 4 bis 8 Stunden wurde entspannt und die
Schmelze schließlich durch ein Bodenventil in ein Kalt-
Wasserbad abgezogen. Die erstarrten Stränge wurden mittels
einer Zerkleinerungsmaschine zu Granulaten zerkleinert,
welche anschließend im Vakuum getrocknet wurden.

15

20

25

30

35

Tabelle 1:

Spalte 1	2	3	4	5	6
Beispiel Nr.	Komponente c)	Gew. % Komponente c)	Äquivalenzverhältnis a) : b) : c)	Polykondensationsbedingungen Zeit (Std.)	max. Reaktionstemp.
1	ω -Aminolaurinsäure	29	1 : 1 : 1.1	5.5	290°C
2	ω -Aminoundecansäure	29.3	1 : 0.9 : 1	6	285°C
3	9.12-Salz	45	1 : 0.95 : 1	5.5	285°C
4	10.12-Salz	40	1 : 0.92 : 1	5	285°C
5	ω -Aminolaurinsäure	32	1 : 1 : 1	8	280°C
6	ω -Aminolaurinsäure	33	1 : 0.98 : 1.1	5.5	280°C
7	ω -Aminolaurinsäure	30.5	1 : 0.95 : 1	6.5	285°C
8	ω -Aminolaurinsäure	30.7	1 : 0.9 : 1 (62/38)	7	285°C
9	ω -Aminolaurinsäure	30.7	1 : 0.9 : 1 (75/25)	7	285°C
10	ω -Aminolaurinsäure	28.6	1 : 0.95 : 1	5.5	285°C
Vergl.-beisp. I	ω -Aminolaurinsäure	36.5	1 : 1 : 1	5.5	285°C
Vergl.-beisp. II	ω -Aminolaurinsäure	33.8	1 : 0.99 : 1.05	4.5	285°C

1 Tabelle 1: Fortsetzung

5

10

15

20

25

30

35

Spalte	7	8	9	10	11	12
Beispiel Nr.	EIGENSCHAFTEN					
	rel. (0.5% m-Kresol)	TG (°C)	η _{inh} Pa·s	Transparenz in kochendem Wasser	Biege-E- Modul (*)	Rissbil- dung ab N/mm ² (**)
1	1.41	159	847	sehr gut	2620	>14
2	1.30	148	910	gut	2380	>11
3	1.53	120	1030	sehr gut	2410	>11
4	1.48	131	-	sehr gut	1910	>8
5	1.45	146	1094	sehr gut	2460	>12
6	1.39	153	496	gut	1827	>13
7	1.42	157	640	sehr gut	2638	>11
8	1.34	150	176	gut	2460	>12
9	1.36	148	496	gut	2295	>12
10	1.38	105	620	gut	1944	-
Vergl.- beisp. I	1.68	156	2146	gut	1632	>2.5
Vergl.- beisp. II	1.52	154	1900	gut	1816	>4

(*) = DIN 53'452 (**) = Randfaserspannung in 100% Aethanol

BAD ORIGINAL

1 Die Vergleichsbeispiele I und II in Tabelle 1 wurden ent-
sprechend der DE-PS 2 642 444 durchgeführt. Gemäß beiden
entstehen Copolyamide mit höheren Schmelzviskositäten,
5 tieferen Biege-E-Modulwerten und tieferer Spannungs-
rißbeständigkeit als bei Proben aus Beispielen mit den
erfindungsgemäßen Copolyamiden.

10 Beispiele 11 bis 20 (Tabelle 2)

In Tabelle 2 sind Versuche aufgeführt, bei welchen als
Komponenten a) neben dem Bis-(4-amino-3,5-diethyl-cyclo-
hexyl)-methan ein zweites Diamin (. Spalte 2), entweder
15 aus der Reihe der Dicycane, wie Bis-(4-amino-cyclohexyl)-
methan, Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan, Bis-
(4-amino-cyclohexyl)-propan und andere Diamine, welche eine
gewisse sterische Asymmetrie aufweisen, wie 3-Aminomethyl-
3,5,5'-trimethyl-cyclohexan (IPD), 1,3-Bis-(aminomethyl)-
20 cyclohexan, 1,3-Xylilendiamin, 3,6-Diaminomethyl-tricyclo -
decan (TCD), 1,3-Diaminomethyl-norbornan (DMNB) oder
Trimethylhexamethylendiamin, eingesetzt werden.

In Spalte 3 ist das Molverhältnis der beiden Diamine an-
gegeben. In Spalte 4 ist das Mol (=Äquivalenz)-verhältnis
25 der Komponenten a), b), c) aufgeführt, wobei als Komponen-
te b) stets Isophthalsäure und als Komponente c) stets
ω -Aminolaurinsäure verwendet wurden.

30

35

1 Tabelle 2:

35
30
25
20
15
10
5

Spalte 1	2	3	4
Beispiel Nr.	Art des zweiten Diamins in Komponente b)	Mol-Verhältnis der beiden Diamine in Komponente b)	Äquivalenzverhältnis der Komponenten a) : b) : c)
11	Bis-(4-amino-cyclo- hexyl)-methan	50:50	1 : 0.95 : 1
12	Bis-(4-amino-cyclo- hexyl)-methan	70:30	1 : 0.97 : 1
13	Bis-(4-amino-3-methyl- cyclohexyl)-methan	50:50	1 : 0.98 : 0.92
14	Bis-(4-amino-cyclo- hexyl)-propan	50:50	1 : 0.92 : 1
15	IPD (3-Amino-methyl- 3,5,5'-trimethyl-) cyclohexan	50:50	1 : 0.92 : 1
16	1,3-Bis-aminomethyl- cyclohexan	50:50	1 : 0.92 : 1
17	1,3-Xylilendiainin	50:50	1 : 0.92 : 1
18	Diamino-tricyclodecan	50:50	1 : 0.92 : 1
19	Diaminomethylnorbornan	50:50	1 : 0.92 : 1
20	Trimethylhexamethylen- diamin	50:50	1 : 0.92 : 1

1 Tabelle 2: Fortsetzung

5
10
15
20
25
30
35

Spalte	5	6	7	8
Beispiel Nr.	E I G E N S C H A F T E N			Transparenz in kochen- dem Wasser
	nrel.(0,5% m-Kresol)	T _G (°C)	nschm.(270°C,1226. N atro) Pa.s	
11	1.51	148	1859	sehr gut
12	1.40	149	990	sehr gut
13	1.43	158	1404	sehr gut
14	1.38	152	578	sehr gut
15	1.41	144	550	gut
16	1.39	125	176	sehr gut
17	1.44	120	640	gut
18	1.44	137	475	gut
19	1.38	134	248	gut
20	1.42	113	217	mittel

1 Beispiel 21 und Vergleichsbeispiele 3 bis 6 (Tabelle 3)

- 5 Das Beispiel 21 beinhaltet einen weiteren Versuch zur Herstellung des erfindungsgemäßen Copolyamides; ein Plättchen davon zeigt wiederum eine ausgezeichnete Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser.
- 10 Im Vergleichsbeispiel 3, gemäß der DE-OS 2 405 985, wurde 4,4'-Diaminodicyclohexyl-methan, Isophthalsäure mit einem Gehalt von 5 Mol-% Terephthalsäure und ω -Aminolaurinsäure im Mol (=Äquivalenz)-verhältnis 1:1:1.1 eingesetzt.
- 15 Im Vergleichsbeispiel 4 sind entsprechend DE-OS 1 595 354 2,2'-Bis-(4-amino -cyclohexyl)-propan, eine äquimolare Menge Isophthalsäure, die 5 Mol-% Terephthalsäure enthielt, sowie 24.8 Gew.-% Caprolactam, bezogen auf die Summe aller
- 20 Komponenten, eingesetzt worden.
- Im Vergleichsbeispiel 5, ebenfalls entsprechend der DE-OS 1 595 354, sind die gleichen Komponenten verwendet worden, jedoch hat die Menge Caprolactam, bezogen auf die
- 25 Gewichtssumme aller Reaktionen, 34 Gew.-% betragen.
- Beim Vergleichsbeispiel 6, gemäß der US-PS 3 847 877 ist man von 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, einer hierzu äquimolaren Menge Isophthalsäure, welche 5 Mol-% Terephthalsäure enthielt, und 32.4 Gew.-% Caprolactam ausgegangen.
- 30

Tabelle 3:

	Kondensationsbedingungen		Eigenschaftswerte (trocken)			Transparenz in kochendem Wasser
	Zeit (Std.)	Max. Temp.	rel. (0.5% m-Kr.)	TG °C	Schmelzvisk. (Pa-s), 170°C, 122.6 N	
Beispiel 21	6.0	280°C	1.51	158	1132	sehr gut
Vergleichs- beispiel 3	6.3	280°C	1.63	143	700	mittel
Vergleichs- beispiel 4	5.0	280°C	1.53	189	3000	gut
Vergleichs- beispiel 5	5.5	280°C	1.50	150	1100	schlecht
Vergleichs- beispiel 6	5.5	280°C	1.51	147	1700	schlecht

ORIGINAL UNDELETED

1

Beispiel 22

5

Dieses Beispiel soll die Herstellbarkeit der erfindungsgemäßen Copolyamide im halbtechnischen Maßstab demonstrieren.

10

In einen V4A-Polykondensationsautoklaven wurden 18.3 kg des flüssigen Isomerengemisches von Bis-(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan, 11,5 kg Laurinlactam zusammen mit 100 g Benzoesäure, 8 g unterphosphoriger Säure, 10 g Antischaummittel auf Silikonbasis, 10 kg Wasser und schließlich 9 kg Isophthalsäure eingefüllt; der Autoklav wurde mehrmals mit Stickstoff gespült und nach Verschliessen all-

15

mählich auf 180°C bis zu einer klaren Schmelze aufgeheizt. Es wurde nun mit ca. 100 U/Min. gerührt und die Temperatur auf 285°C erhöht. Dabei entstand ein Druck im Autoklaven von ca. 20 bar, welcher 2 Std. aufrechterhalten wurde. Dann wurde auf Atmosphärendruck entspannt und die Schmelze weiter unter Stickstoffstrom während 4,5 Std.

20

bei 285°C kondensiert; schließlich wurde sie als Strang aus dem Autoklaven ausgetragen und zu Granulat zerkleinert. Nach dem Trocknen besaß dieses 37 $\mu\text{Äquiv.}/\text{g}$ Carboxyl und 11 $\mu\text{Äquiv.}/\text{g}$ Amin, eine η_{rel} von 1.44, η_{schm} von 1074 Pa·s (270°C, 122.6 N) und einen T_G von 157°C.

25

Auf einer Spritzgußmaschine wurden bei 290°C Massetemperatur Klein-DIN-Balken und DIN-Zugstäbe gespritzt, an welchen eine Reihe von mechanischen Eigenschaften gemessen wurden.

30

Bei der Bestimmung der Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 trat kein Bruch des Probekörpers auf, die Grenzbiegespannung nach DIN 53 452 betrug 130 N/mm², der Biege-E-Modul 2515 N/mm².

35

1 Ein Zugstab wies ein sehr gutes Hydrolyse- und Transparenz-
verhalten in kochendem Wasser auf und eine Spannungs-
rißbeständigkeit von mehr als 15 N/mm² nach 90 Sekunden
5 Eintauchen in 100 % Ethanol.

Die Gleichgewichtswasseraufnahme bei 23°C (50 % Luft-
feuchtigkeit) lag bei ca. 1.3 %. Die Dimensionsstabilität
gespritzter Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Copoly-
10 amid war sehr gut.

Granulatproben dieses Ansatzes wurden mit 25 und 30 Gew.-%
Polyamid-12-Schnitzel coextrudiert; die erhaltenen Extru-
date waren voll transparent und besaßen T_G-Werte von 96
15 und 88°C.

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.